



引用格式:方华,王力臻,高可政,等.微波辐射热解膨胀法制备三维多孔石墨烯及其电容性能研究[J].轻工学报,2017,32(4):8-15.

中图分类号:TQ152 文献标识码:A

DOI:10.3969/j.issn.2096-1553.2017.4.002

文章编号:2096-1553(2017)04-0008-08

微波辐射热解膨胀法制备三维多孔石墨烯及其电容性能研究

Study on preparation and capacitive properties of three dimensional porous graphene by microwave radiation pyrolysis expansion method

方华,王力臻,高可政,方薇,陈丹丹,范弘扬,裴梦莎

FANG Hua, WANG Li-zhen, GAO Ke-zheng, FANG Wei, CHEN Dan-dan,

FAN Hong-yang, PEI Meng-sha

郑州轻工业学院 材料与化学工程学院,河南 郑州 450001

College of Material and Chemical Engineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450001, China

关键词:

三维多孔石墨烯;微波辐射热解膨胀法;超级电容器

Key words:

three dimensional porous graphene; microwave radiation pyrolysis expansion method; super capacitor

摘要:采用微波辐射热解膨胀法制备了三维多孔石墨烯.利用 FE-SEM, TEM 和低温氮气吸脱附测试表征所制备的三维多孔石墨烯的形貌和孔结构,将所制备的三维多孔石墨烯组装模拟超级电容器,并利用循环伏安、恒流充放电和交流阻抗等电化学测试方法研究其电化学性能.结果表明:所制备的石墨烯具有蠕虫状三维多孔的形貌,其纳米片呈半透明的薄纱状,具有明显的石墨烯片层的褶皱;三维多孔石墨烯的比表面积达 $158.7 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 平均孔径为 11.2 nm ;三维多孔石墨烯具有优异的电化学电容性能,当电流密度为 $1.25 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 时,比电容为 $161 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$, 电流密度增加到 $25.00 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 时,比电容为 $91 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$, 在 $1.25 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流密度下循环充放电 5000 次后,容量保持率为 90%, 循环稳定性较好.

收稿日期:2017-04-28

基金项目:国家自然科学基金-河南人才培养联合基金资助项目(U1504204)

作者简介:方华(1979—),男,河南省周口市人,郑州轻工业学院讲师,博士,主要研究方向为先进碳材料与电化学储能技术.

Abstract: Wormlike three dimensional (3D) porous graphene was prepared by microwave radiation pyrolysis expansion method. The morphology and pore structure of the as-prepared samples were characterized by SEM, TEM and N₂ adsorption/desorption test. Simulated supercapacitors were assembled to perform electrochemical test by using the as-prepared 3D graphene. And the electrochemical properties were tested by cyclic voltammetry, galvanostatic charge discharge and electrochemical impedance test. The results showed wormlike 3D porous structure was characterized by translucent gossamer-like morphology and had obvious folds belonging to graphene nanosheet. The sample showed a specific surface area of 158.7 m² · g⁻¹ and an average pore size of 11.2 nm. The as-prepared graphene showed excellent electrochemical performances, with a specific capacitance of 161 F · g⁻¹ at 1.25 A · g⁻¹ and 91 F · g⁻¹ when the current increased to 25.00 A · g⁻¹. At 1.25 A · g⁻¹, the capacity retention rate was 90% after cycling charge and discharge 5000 times, which indicated the cycle stability was excellent.

0 引言

石墨烯自 2004 年被发现以来,以其独特的物理性质和化学性质而成为物理、化学和材料领域的研究热点之一^[1-3]. 石墨烯是由单层碳原子相互连接构成的一种六方点阵二维单层晶体结构,只有一个原子层的厚度,硬度却能超过钻石,是迄今发现的最薄最硬的材料. 石墨烯具有极高的力学强度、良好的导热性和导电性,单层石墨烯的理论比表面积高达 2630 m²/g,良好的导电性和大比表面积使石墨烯有望成为性能极佳的超级电容器电极材料. 关于石墨烯和石墨烯基复合材料作为超级电容器电极材料的应用研究已经成为目前超级电容器领域的研究热点^[1-2].

然而,从电化学数据来看,与其他类型的多孔碳基材料相比,所报道出来的石墨烯基材料并没有表现出其应有的优越性^[3]. 这是因为石墨烯的比表面取决于其自身的固体表面,而不像其他的多孔碳材料那样取决于多孔性. 由于石墨烯片层之间存在极强的 $\pi - \pi$ 堆垛效应和范德华力,因此石墨烯容易发生不可逆的团聚甚至重排形成石墨,造成石墨烯比面积的锐减,故其电容性能没有预期的那么理想;另外,电解质离子难以穿过较大的石墨烯片层自由扩散,不利于石墨烯作为高性能的超级电容器电

极材料. 因此,如何大量、低成本地制备出高质量的石墨烯材料是近年来的研究热点.

目前,石墨烯的制备方法有很多种,如机械剥离法^[4]、化学气相沉积法^[5]、外延生长法^[6]、氧化石墨烯还原法^[7]、石墨层间插层剥离法^[8]、“自下而上”的化学合成法^[9]、电化学剥离石墨法^[10]、溶剂剥离法^[11]、热膨胀氧化石墨法^[11-12]等. 其中,利用热膨胀氧化石墨的方法制备石墨烯,即将氧化石墨在短时间内快速升温到 1000 °C 以上,使氧化石墨片层通过片层间官能团的分解作用而互相剥离. 该法简单快捷、原料价廉易得、产量大,有望实现石墨烯的规模化制备. M. J. McAllister 等^[12-13]首先采用 Staudenmaier 方法制备氧化石墨,然后在密闭的石英管中,用氩气保护,迅速加热(升温速率大于 2000 °C/min)到 1050 °C,维持 30 s,制得石墨烯;降低加热温度也可以制得氧化石墨烯,但是这样获得的石墨烯和氧化石墨烯片层大多会有褶皱和变形.

传统加热方法为电炉加热,利用热的传导、对流和辐射作用把热量从外部传至碳化料内部,但加热慢,受热不匀,热效率较低. 微波辐射加热作为新型的加热方式,与传统的电炉加热方式相比,具有节能、加热快、受热均匀、设备体积小和污染少等优点^[14]. 王力臻等^[15]以毛竹为碳源,采用微波辐射法制备超级电容器用活性碳

电极材料,其比表面积高达 $2\ 019.2\ \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,比电容达到 $242\ \text{F} \cdot \text{g}^{-1}$.

对于热解膨胀石墨烯,采用加热速度快的微波辐射,能促使氧化石墨片层表面的环氧基和羟基快速分解,在瞬间形成较大的热解压力,有利于充分地剥离氧化石墨片层形成石墨烯.蒋奉君等^[16]利用微波辐射热解氧化石墨的方法,制备出了比电容达 $102\ \text{F} \cdot \text{g}^{-1}$ 的电极材料.目前,利用微波辐射热解膨胀法制备超级电容器用石墨烯的研究报道并不多见,已经报道的利用微波辐射热解膨胀法制备的石墨烯比电容偏低.因此,本文拟研究微波辐射热解膨胀法制备超级电容器用石墨烯材料的制备工艺,并对所制备的材料进行物性分析和电化学性能测试,旨在制备出具有优异电容性能的石墨烯材料,为石墨烯的产业化提供参考.

1 实验

1.1 试剂与仪器

主要试剂:天然石墨粉,青岛南墅瑞英石墨有限公司产;硝酸钠、双氧水,均为分析纯,天津市风船化学试剂科技有限公司产;浓硫酸(分析纯),烟台市双双有限公司试剂厂产;高锰酸钾(分析纯),天津市北辰化学试剂科技有限公司产.

主要仪器:WBFY-205微波化学反应器,巩义市科瑞仪器有限公司产;Hitachi S-4800场发射扫描电子显微镜(FE-SEM),日本日立公司产;JEOL-2010F透射电子显微镜(TEM),日本电子株式会社产;NOVA-1200比表面和孔径分布分析仪,美国康塔仪器公司产;CHI604E电化学分析仪,上海辰华仪器有限公司产;CT4008高性能电池检测系统,深圳市新威尔电池有限公司产.

1.2 氧化石墨的制备

采用改进的 Hummers 法制备氧化石墨,工

艺步骤如下:称取 2 g 天然石墨、2 g 硝酸钠和 100 mL 浓硫酸于 1000 mL 烧瓶中混合,强烈搅拌 15 min;然后称取 12 g 高锰酸钾缓慢加入上述溶液,利用冰浴将反应温度维持在 $0\ ^\circ\text{C}$,反应 30 min;冰浴结束之后将悬浮液在室温条件下继续搅拌 48 h.量取 184 mL 纯净水在 15 min 内缓慢加入悬浮液中,再分别量取 560 mL 温水(约 $40\ ^\circ\text{C}$)和 40 mL 双氧水进一步处理悬浮液.最后,利用离心分离法分离出氧化石墨,用 300 mL 稀盐酸溶液洗涤,然后用去离子水洗涤至滤液接近中性后,过滤,把所得滤饼置于鼓风干燥箱($60\ ^\circ\text{C}$)中干燥 8 h 即可得到氧化石墨粉末.

1.3 石墨烯的制备

称取一定量的氧化石墨置于石英烧瓶中,通入 N_2 保护,然后把烧瓶置于微波炉中,进行微波辐射热解膨胀,微波辐射功率为 800 W,辐射时间为 5 min,待温度冷却后即得石墨烯样品.

1.4 样品物性表征

利用 FE-SEM 和 TEM 来测试样品形貌和微结构.利用低温氮气吸脱附实验表征材料的比表面和孔结构,利用传统的 Brunauer-Emmett-Teller(BET)法计算样品的比表面,选择 N_2 在相对压力为 0.95 时的吸附量计算总孔容,利用密度泛函理论 DFT 方法计算孔径分布.

1.5 电化学电容性能表征

将所制备的石墨烯和乙炔黑置于烧杯中,加入适量的乙醇,超声振荡混匀,待温度升至约 $75\ ^\circ\text{C}$ 时,加入 10% 聚四氟乙烯溶液, m (活性物质): m (乙炔黑): m (聚四氟乙烯)=85:10:5,持续振荡至混合物呈黏稠状.然后将其擻成片状,将混合物涂覆在泡沫镍上,并在 $80\ ^\circ\text{C}$ 下烘干 8 h,再在 20 MPa 的压力下压片成型.将压好的电极片在 6 mol/L KOH 中浸泡 24 h,备用.

利用三电极体系,以 6 mol/L 的 KOH 水溶液为电解质溶液,所制备的石墨烯电极作为工作

电极,铂片为对电极,饱和甘汞电极为参比电极,测试的电压窗口为 $-1.1 \sim 0$ V(vs SCE). 循环伏安测试和交流阻抗测试在电化学工作站上进行:循环伏安测试的扫描速率为 $10 \sim 200$ $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$;交流阻抗测试的频率范围为 $10^5 \sim 0.01$ Hz,电压振幅为 5 mV. 恒流充放电测试在电池测试仪上进行,电流密度为 $1.25 \sim 25.00$ $\text{A} \cdot \text{g}^{-1}$.

2 结果与讨论

2.1 样品的物性表征结果与分析

利用 SEM 测试表征所制备的石墨烯形貌,结果如图 1 所示. 由图 1 可以看出,氧化石墨颗粒基本上都因热剥离裂开,所制备的石墨烯纳米片呈蠕虫状三维纳米多孔结构,为半透明的薄纱状. 利用 TEM 进一步表征所制备的石墨烯形貌,结果如图 2 所示.

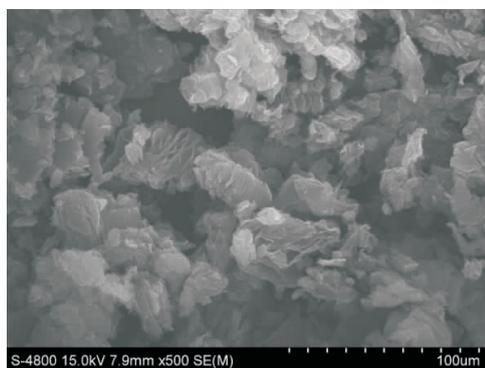
由图 2 可以观察到明显的石墨烯片层的褶皱,表明采用微波辐射热解膨胀法制备出了较

薄的石墨烯.

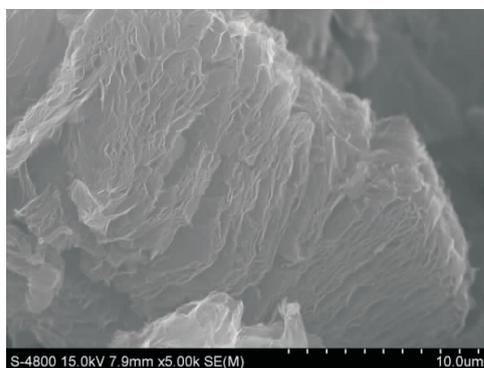
图 3 为石墨烯样品的低温氮气吸脱附曲线. 从图 3 中可以发现,在中间压力范围内有一个明显的滞后环,这说明石墨烯样品的孔分布是以介孔为主,这可能是由于石墨烯卷曲和堆积造成的. 表 1 为石墨烯样品的孔结构参数. 由表 1 可知,所制备的石墨烯的比表面积达到了 158.7 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,平均孔径为 11.2 nm.

2.2 电容性能测试

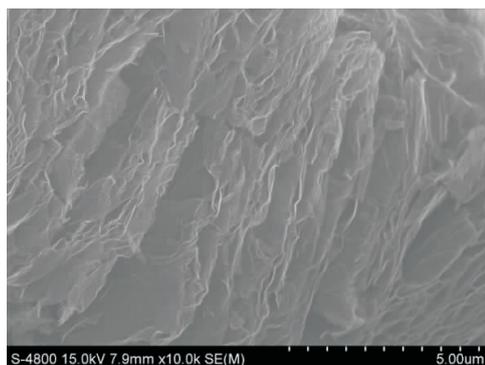
图 4 为石墨烯的循环伏安曲线、恒流充放电曲线和功率性能曲线. 由图 4a) 可以看出,石墨烯电极的循环伏安曲线为接近理想的矩形,表明其具有理想的双电层电容特征. 由图 4b) 可以看出,当把循环伏安的扫描速率从 10 $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 增加到 200 $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 时,所得到的循环伏安曲线均表现出接近矩形的形状,电流的响应速度很快,表明其具有较好的功率性能. 由图 4c)



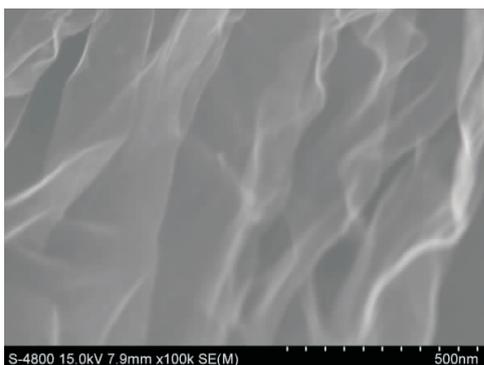
a) $\times 500$



b) $\times 5000$



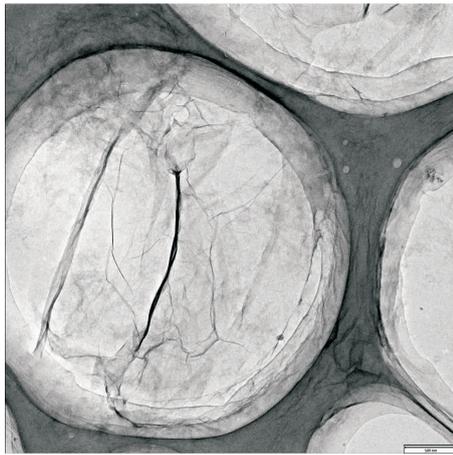
c) $\times 10\ 000$



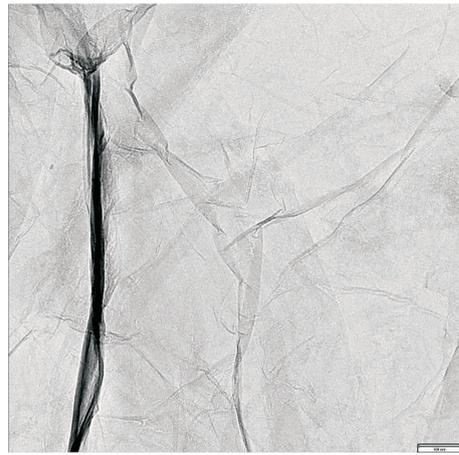
d) $\times 100\ 000$

图 1 石墨烯样品的 SEM 图

Fig. 1 SEM images of the graphene samples



a) 石墨烯片整体图



b) 局部放大图

图2 石墨烯样品的TEM图

Fig.2 TEM images of the graphene samples

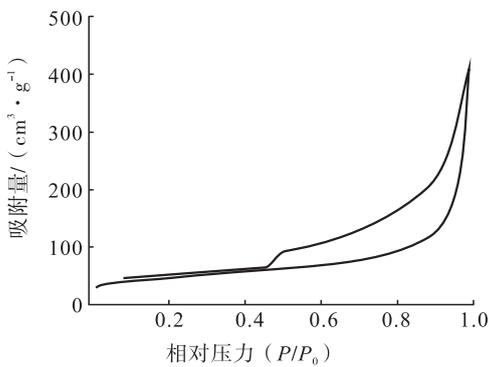


图3 石墨烯样品的低温氮气吸脱附等温线
Fig. 3 The N₂ adsorption-desorption isotherm plots of the graphene samples

表1 石墨烯样品的孔结构参数

Table1 Pore structure parameters of graphene samples

样品	S_{BET} $/(m^2 \cdot g^{-1})$	V_{total} $/(cm^3 \cdot g^{-1})$	V_{micro} $/(cm^3 \cdot g^{-1})$	V_{meso} $/(cm^3 \cdot g^{-1})$	孔径 $/nm$
微波热解石墨烯	158.7	0.634 2	0.014 4	-0.619 8	11.2

可以看出,石墨烯电极的恒流充放电曲线接近理想的三角形,表明其具有良好的双电层电容特性.当充放电电流密度从 $1.25 A \cdot g^{-1}$ 增加到 $25.00 A \cdot g^{-1}$ 时,充放电曲线的形状均表现为理想的三角形,放电初期的电压降也很小,表明

石墨烯具备优异的大电流放电性能.根据恒流充放电实验结果计算石墨烯的比电容,结果如图4d)所示.由图4d)可以看出,在电流密度为 $1.25 A \cdot g^{-1}$ 时,比电容为 $161 F \cdot g^{-1}$;当电流密度增加到 $25.00 A \cdot g^{-1}$ 时,比电容为 $91 F \cdot g^{-1}$.根据活性碳材料的真实双电层电容($20 \mu F \cdot cm^{-2}$)^[17]和所制备的石墨烯的比表面积($158.7 m^2 \cdot g^{-1}$),可以计算出石墨烯的理论比电容为 $31.74 F \cdot g^{-1}$,而实际石墨烯样品的比电容超过理论预测值5倍,由此计算石墨烯样品的真实双电层电容超过 $100 \mu F \cdot cm^{-2}$,这可能是由于其未被彻底还原造成的,石墨烯样品中含有的未被还原的含氧官能团可以提供一部分法拉第赝电容.但是,要了解石墨烯样品具有较高比电容的储能机理,需要进一步深入研究.

在 $1.25 A \cdot g^{-1}$ 的电流密度下,对石墨烯样品进行循环充放电测试,实验结果如图5所示.由图5可以看出,首次放电比电容高达 $161 F \cdot g^{-1}$,在前500次循环中,比电容出现了快速衰减过程,第500次循环比电容为 $129 F \cdot g^{-1}$,在后续的循环中比电容基本保持稳定,循环5000次后比电容为 $116 F \cdot g^{-1}$,容量

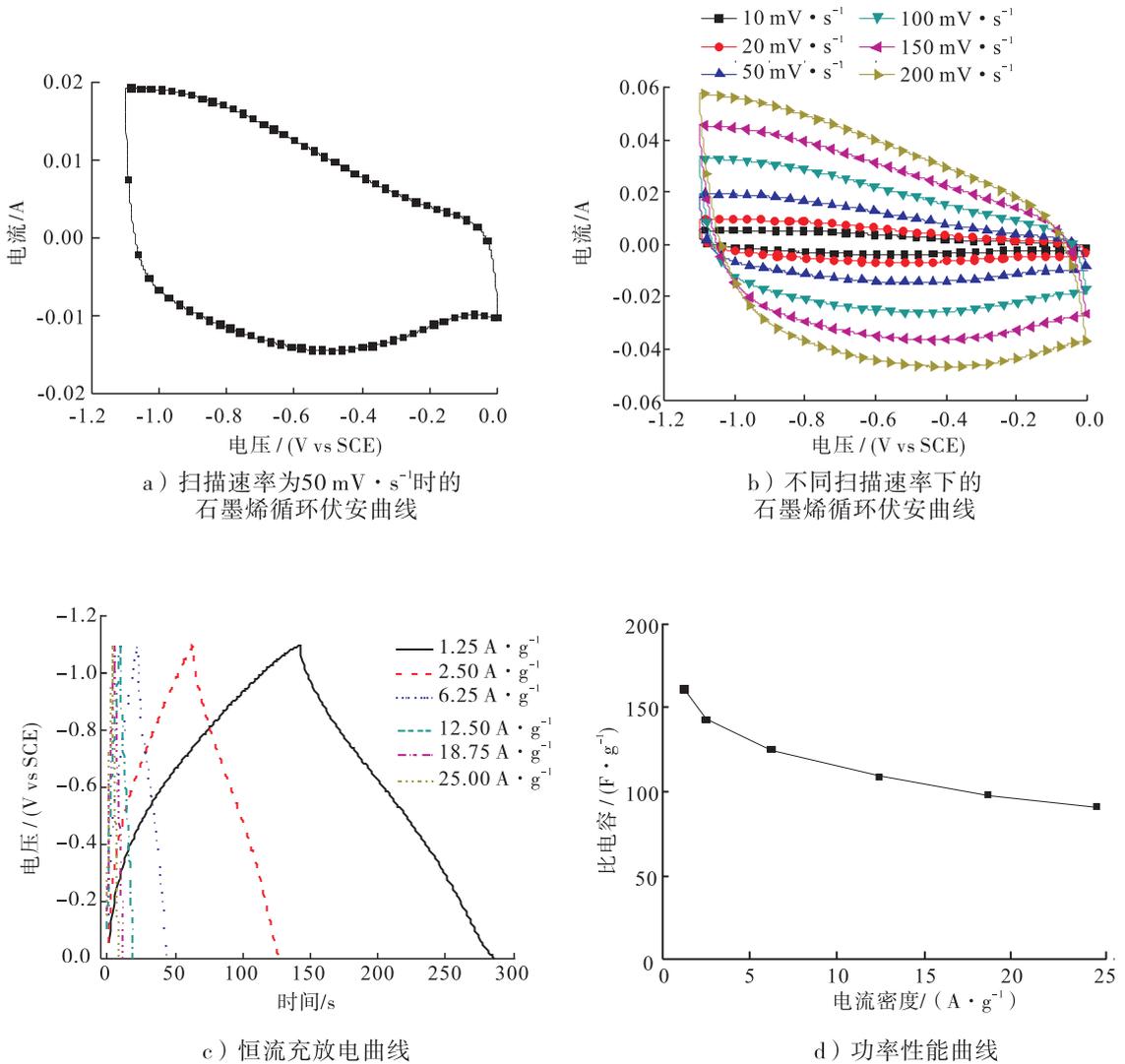


图4 石墨烯的循环伏安曲线、恒流充放电曲线和功率性能曲线

Fig.4 CV curves, galvanostatic charge/discharge plots and rate performances of the graphene samples

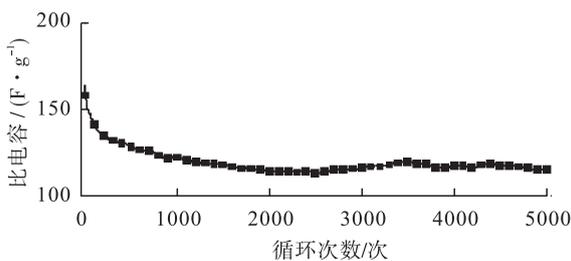


图5 石墨烯样品的循环稳定性性能曲线

Fig.5 Cycle stability of the graphene samples

保持率为 90%，表现了优异的电化学循环稳定性。

图 6a) 为石墨烯电极的 Nyquist 图(内小图为理想的 Nyquist 图)和等效电路,其中 R_s 为高

频内阻, R_i 为界面接触电阻, C_i 为界面电容, $R_{sc}(\omega)$ 为与频率有关的阻抗部分, $C(\omega)$ 为超级电容器电容^[18]. 与理想的 Nyquist 图相比,所制备的石墨烯电极样品的 Nyquist 图在低频区偏离了直线,表明发生了法拉第赝电容反应. 图 6b) 为高频区的阻抗图,从中可以看出,在高频区,石墨烯电极表现出了理想的碳基超级电容器的化学阻抗行为,这是因为在高频的测试条件下,来不及发生赝电容反应. R_s 反映了电极材料的导电性能,根据高频区 Nyquist 图与横轴的截距可以计算出石墨烯电极样品的 R_s 值为

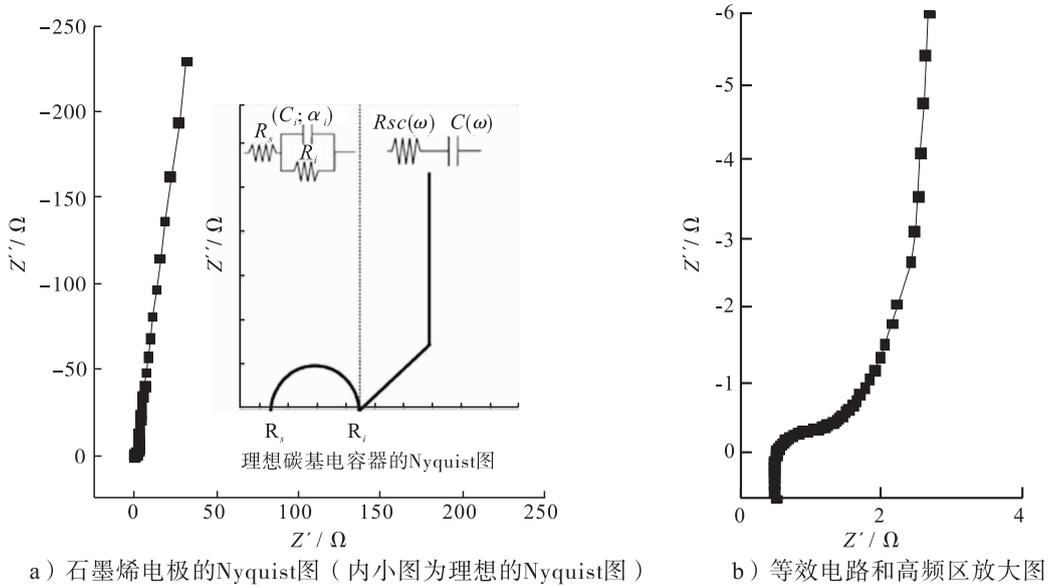


图6 石墨烯电极的 Nyquist 图、等效电路和高频区放大图

Fig.6 Nyquist plots of the graphene electrode (inset shows the ideal Nyquist plots and the corresponding equivalent circuit) and the enlarged view of the high frequency region

0.5 Ω,说明其导电性较好。

3 结论

本文采用微波辐射热解膨胀法制备出了比表面积达 $158.7 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 平均孔径为 11.2 nm 的蠕虫状三维多孔石墨烯样品, 石墨烯纳米片呈半透明的薄纱状, 具有明显的石墨烯片层的褶皱。电化学测试表明, 所制备的石墨烯样品具有优异的电容性能: 当电流密度为 $1.25 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 时, 比电容为 $161 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$; 当电流密度增加到 $25.00 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 时, 比电容为 $91 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ 。在 $1.25 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流密度下石墨烯样品循环充放电 5000 次后, 容量保持率为 90%, 循环稳定性较好。但要了解石墨烯样品的储能机理, 还需进一步的研究。

参考文献:

- [1] HUANG X, ZENG Z, FAN Z, et al. Graphene-based electrodes [J]. *Advanced Materials*, 2012, 24(45): 5979.
- [2] HUANG Y, LIANG J, CHEN Y. An overview of the applications of graphene-based materials in supercapacitors [J]. *Small*, 2012, 8(12): 1805.
- [3] JIANG L, FAN Z. Design of advanced porous graphene materials: from graphene nanomesh to 3D architectures [J]. *Nanoscale*, 2014, 6(4): 1922.
- [4] NOVOSELOV K S, GEIM A K, MOROZOV S V, et al. Electric field effect in atomically thin carbon films [J]. *Science*, 2004, 306(5696): 666.
- [5] MILLER J R, OUTLAW R A, HOLLOWAY B C. Graphene double-layer capacitor with ac-line-filtering performance [J]. *Science*, 2010, 329(5999): 1637.
- [6] BERGER C, SONG Z, LI X, et al. Electronic confinement and coherence in patterned epitaxial graphene [J]. *Science*, 2006, 312(5777):

- 1191.
- [7] GAO W, ALEMANY L B, CI L, et al. New insights into the structure and reduction of graphite oxide [J]. *Nature Chemistry*, 2009, 1(5): 403.
- [8] VICULIS L M, MACK J J, MAYER O M, et al. Intercalation and exfoliation routes to graphite nanoplatelets [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2005, 15(9): 974.
- [9] CHOUCAIR M, THORDARSON P, STRIDE J A. Gram-scale production of graphene based on solvothermal synthesis and sonication [J]. *Nature Nanotechnology*, 2009, 4(1): 30.
- [10] LIU N, LUO F, WU H, et al. One-step ionic-liquid-assisted electrochemical synthesis of ionic-liquid-functionalized graphene sheets directly from graphite [J]. *Advanced Functional Materials*, 2008, 18(10): 1518.
- [11] HERNANDEZ Y, NICOLOSI V, LOTYA M, et al. High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite [J]. *Nature Nanotechnology*, 2008, 3(9): 563.
- [12] MCALLISTER M J, LI J L, ADAMSON D H, et al. Single sheet functionalized graphene by oxidation and thermal expansion of graphite [J]. *Chemistry of Materials*, 2007, 19(18): 4396.
- [13] SCHNIEPP H C, LI J L, MCALLISTER M J, et al. Functionalized single graphene sheets derived from splitting graphite oxide [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2006, 110(17): 8535.
- [14] YUEN F K, HAMEED B H. Recent developments in the preparation and regeneration of activated carbons by microwaves [J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2009, 149(1): 19.
- [15] 王力臻, 方华, 张爱勤, 等. 微波辐射法制备活性炭电极材料 [J]. *电池*, 2010, 40(2): 77.
- [16] 蒋奉君, 薛卫东, 韦亚, 等. 石墨烯的微波法制备及其电化学电容性能的研究 [J]. *电子元件与材料*, 2012, 31(9): 68.
- [17] BURKE A. R&D considerations for the performance and application of electrochemical capacitors [J]. *Electrochimica Acta*, 2007, 53(3): 1083.
- [18] PORTET C, TABERNA P L, SIMON P, et al. Modification of Al current collector surface by sol-gel deposit for carbon-carbon supercapacitor applications [J]. *Electrochimica Acta*, 2004, 49(6): 905.